

明 細 書

排ガス浄化触媒及びその製造方法、並びに排ガス浄化触媒装置
技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化触媒及びその製造方法、並びに排ガス浄化触媒装置に係り、特に、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)及び一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させる排ガス浄化触媒の製造技術に関する。

背景技術

[0002] 排ガス(例えばCO、HC、NO)の浄化には、貴金属元素(Pt、Rh、Pd、Ir)が高性能を示すことが知られている。このため、排ガス浄化触媒には、上記貴金属元素を用いることが好適である。通常、これらの貴金属は、高比表面積担体である Al_2O_3 に担持されて用いられる。一方、様々な元素を組み合わせることができるペロブスカイト型などの複合酸化物は、極めて多様な性質を有する。このため、排ガス浄化触媒には、上記複合酸化物を用いることが好適である。さらに、複合酸化物に貴金属を担持すると、貴金属の性質が大きく変化することも知られている。このような見地から、複合酸化物に貴金属を担持した排ガス浄化触媒では、さらに好適な排ガス浄化性能が得られる。

[0003] このような排ガス浄化触媒は種々開発されており、例えば、貴金属の凝集による活性点の低下等によって貴金属が劣化することに鑑み、ペロブスカイト型複合酸化物を担持担体とすることで、貴金属の凝集速度を低下させる技術が開示されている(特許文献1参照)。また、貴金属がPdの場合にはNO還元反応の活性種であるPdOが還元されて低活性のPdに変化することに鑑み、Aサイト欠陥のペロブスカイト型複合酸化物を用いることで、PdOの還元を抑制する技術が開示されている(特許文献2参照)。

[0004] 特許文献1: 特開平5-86259号公報(特許請求の範囲)

特許文献2: 特開2003-175337号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来の排ガス浄化触媒は、自動車の走行時等の特に高温(400℃以上)運転中においては、排ガス中のCO、HC、NO_xを浄化する十分な性能を発揮するものの、自動車始動時又はアイドリング時等の低温(400℃以下)運転中においては、十分な性能を発揮するとはいえないのが現状である。
- [0006] このように、低温運転時に十分な排ガス性能を発揮できない理由は、以下のとおりである。すなわち、従来の排ガス浄化触媒においては、Pt、Rh、Pdなどの貴金属が、高比表面積を有するAl₂O₃上に担持されて用いられている。Al₂O₃は高比表面積であるため、貴金属は高分散状態で担持されるという利点がある。しかしながら、Al₂O₃は安定化合物であり、担持された貴金属に対して相互作用を及ぼすことがないため、貴金属そのものの活性は向上しない。このため、低温運転時に十分な性能を得ることができない。
- [0007] また、自動車運転時においては、Pdが活性の大きなPdOの状態で存在することが望ましい。しかしながら、Al₂O₃上に担持されたPdは、初期はPdOの状態で存在していても、高温時に金属状態のPdに還元されて活性が大きく低下するという問題もある。
- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、貴金属そのものの活性を向上させるとともに、高温時における活性の低下を防止することにより、自動車始動時又はアイドリング時の低温(400℃以下)運転中においても十分な性能を発揮する排ガス浄化触媒及びその製造方法、並びに排ガス浄化触媒装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者等は、自動車始動時又はアイドリング時の低温(400℃以下)運転中においても十分な性能を発揮する排ガス浄化触媒について、鋭意、研究を重ねた。その結果、LnAlO₃(Ln:希土類金属)上にPdを担持した排ガス浄化触媒には高温時にPdOのPdへの還元を抑制する効果があることから、上記触媒は高温運転後の低温運転時に高活性を維持することができるとの知見を得た。
- [0010] 本発明(第1発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明

(第1発明)の排ガス浄化触媒は、PdがAl酸化物に担持されており、上記Al酸化物が LnAlO_3 (Ln: 希土類金属)であることを特徴としている。

[0011] また、本発明者等は、 LnAlO_3 の中でも、例えば LaAlO_3 は、結晶系が三方晶又は菱面体晶であり、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトがAlであるため、電氣的不安定さが大きく、 LaAlO_3 に隣接しているPdOは、単独で存在するPdOに比して電氣的な揺らぎが大きくなっているとの知見を得た。このため、担持されたPdOの表面においてPdの酸化状態は、大部分で Pd^{2+} となっている。この状態は、排ガス浄化に好ましい状態であるため、高い低温活性が得られる。なお、本発明者等は、この触媒が 1000°C 程度の使用条件にさらされた後でも、高い低温活性が得られることも確認した。

[0012] 本発明(第2発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、上記排ガス浄化触媒(第1発明)においては、上記Al酸化物の結晶系が三方晶又は菱面体晶であること(第2発明)が望ましい。

[0013] さらに、本発明者等は、 LnAlO_3 を作製する際、カルボン酸を含む構成元素の硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて得たカルボン酸錯体重合物を経ることにより、 LnAlO_3 が単相で生成し、さらにPdを担持した際に LnAlO_3 の表面が、PdOと相互作用し易い形態になるとの知見を得た。これにより、 LnAlO_3 にPdを担持した排ガス浄化触媒では、高い低温活性が得られる。

[0014] 本発明(第3, 4発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、上記排ガス浄化触媒(第1, 2発明)においては、化合物群(OH基又はSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2又は3のジカルボン酸、及び炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を経て製造されること(第3発明)が望ましい。また、このような排ガス浄化触媒(第3発明)においては、上記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、上記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されること(第4発明)がさらに望ましい。

[0015] ここで、OH基又はSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸としては、オキシカルボン酸、及び該酸のOH基の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物が挙げられる。

これらのカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から2〜20であり、好ましくは2〜12、より好ましくは2〜8、さらに好ましくは2〜6である。また、モノカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から1〜20であり、好ましくは1〜12、より好ましくは1〜8、さらに好ましくは1〜6である。

[0016] さらに、OH基又はSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、メルカプトコハク酸、チオグリコール酸、乳酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、アロクエン酸、グルコン酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、マンデル酸、トロパ酸、ベンジル酸、及びサリチル酸等が挙げられる。モノカルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、及びラウリン酸等が挙げられる。これらの中でも、酢酸、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸及びグルコン酸が好ましく、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸及びグルコン酸がさらに好ましい。

[0017] 加えて、本発明者等は、特に、ペロブスカイト型複合酸化物のAサイトを希土類金属とした排ガス浄化触媒について詳細に検討した。 LnAlO_3 (Ln: 希土類金属) は、結晶系が三方晶又は菱面体晶であることから、電子の存在状態が極めて不安定である。また、これらの酸化物は、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトがAlであることから、Al-O間の強力な共有結合により電氣的に偏りが存在する。このため、 LnAlO_3 は、従来の排ガス浄化触媒として周知の LaFeO_3 等に比して、電氣的不安定さが大きい。 LnAlO_3 のこのような性質から、 LnAlO_3 に隣接するPdOは、単独で存在するPdOに比して電氣的な揺らぎが大きく、担持されているPdO表面においては、Pdの大部分が Pd^{2+} の状態で存在する。一般に、PdO表面のPdは、 Pd^{2+} と Pd^0 (金属状態) との2種類の状態で存在することが知られている。このうち、 Pd^{2+} の状態の方が、 Pd^0 の状態に比して、排ガス浄化には高活性であることも知られている。つまり、Pdを LnAlO_3 に担持した本発明の排ガス浄化触媒は、PdO表面のPdの殆どが、 Pd^{2+} の状態で存在するため、高活性である。また、このような触媒は、1000°C程度の使用条件に曝された後でも、同様に高活性状態を維持することができる。

- [0018] 本発明(第5発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、上記排ガス浄化触媒(第2〜4発明)においては、 LnAlO_3 (Ln: 希土類金属) 上にPdを担持し、上記Pdが担持された表面領域では、Pdが Pd^{2+} の状態が存在していること(第5発明)が望ましい。
- [0019] 次に、本発明の排ガス浄化触媒の製造方法(第6発明)は、上記排ガス浄化触媒(第1〜5発明)を好適に製造するための方法であって、PdがAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒を製造するにあたり、化合物群(OH基又はSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2又は3のジカルボン酸、及び炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を含むことを特徴としている。
- [0020] このような排ガス浄化触媒の製造方法(第6発明)においては、上記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、上記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むこと(第7発明)が望ましく、焼成工程における焼成温度が、 1000°C 以下であること(第8発明)がさらに望ましい。
- [0021] さらに、上記したの排ガス浄化触媒(第1〜5発明)を用いて製造した排ガス浄化触媒装置(第9発明)は、特に、低温運転時において、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)及び一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させることができるため、自動車等の内燃機関等に用いて好適である。

発明の効果

- [0022] LnAlO_3 上にPdを担持した本発明の排ガス浄化触媒においては、高温運転時にPdOのPd金属への還元を抑制する効果がある。Ln(希土類金属)は酸化物の状態でその形状を様々に変化させることが知られている。例えば、 La_2O_3 にPdを担持した触媒を高温にさらすと、Pdと La_2O_3 との接触部から La_2O_3 がPd粒子上に移動し、Pd粒子が La_2O_3 に埋まった形状となり、さらにPd表面に微小な La_2O_3 が移動することが知られている(Zhang et al., J. phys. chem., vol. 100, No. 2, P. 744-754, 1996)。本系(LnAlO_3)においても、上記挙動によりLnとPdとが複合化し、PdOのPd金属への還元を抑制する。この効果により、本発明の排ガス浄化触媒においては、高温運転後の低温(400°C 以下)運転時に高活性を維持することができる。

[0023] また、 LnAlO_3 のうち、例えば LaAlO_3 等(Pd/PrAlO_3 及び Pd/NdAlO_3 を含む)の特徴は、結晶系が三方晶又は菱面体晶であること、及びペロブスカイト型複合酸化物のBサイトがAlであることである。三方晶又は菱面体晶とは、図1に示すように、理想的な立方晶の単位格子からc軸方向に格子が変化し、さらにa軸とb軸との間の角度が 120° である結晶系である。すなわち、三方晶又は菱面体晶は、理想的な立方晶ペロブスカイト構造から大きく歪みを生じた結晶系であり、この結晶系においては、構成する原子間の電子の存在状態が極めて不安定となる。図2は、Pdを担持した LaAlO_3 等の結晶系の違いを裏付ける資料としてのXRDスペクトルである。すなわち、 Pd/LaAlO_3 、 Pd/PrAlO_3 及び Pd/NdAlO_3 と、従来の排ガス浄化触媒であるPdを担持した他のペロブスカイト型複合酸化物(Pd/GdAlO_3 、 Pd/LaCoO_3 、 Pd/LaFeO_3 、 Pd/LaMnO_3)とでは、同図中のメインピークの強度の相違やその他のピークにおける位置のずれが認められる。よって、 LaAlO_3 、 PrAlO_3 及び NdAlO_3 の結晶系が三方晶又は菱面体晶であることを踏まえると、他のペロブスカイト型複合酸化物(GdAlO_3 、 LaCoO_3 、 LaFeO_3 、 LaMnO_3)の結晶系は三方晶又は菱面体晶ではなく、斜方晶であることが判る。なお、従来の排ガス浄化触媒の中でも LaNiO_3 については、 LaAlO_3 に対してメインピークにおける強度の相違やその他のピークにおける位置のずれが認められないことから、三方晶又は菱面体晶であることが判る。

[0024] 一方、 LaAlO_3 、 PrAlO_3 及び NdAlO_3 は、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトがAlであるため、Al-Oの結合は共有結合性が強い。このため、通常イオン結合性の強いペロブスカイト型複合酸化物の結晶中に、なんらかの電氣的偏りを生じさせている。以上のように、結晶系が三方晶又は菱面体晶であること、及びペロブスカイト型複合酸化物のBサイトがAlであることから、 LaAlO_3 、 PrAlO_3 及び NdAlO_3 なるペロブスカイト型複合酸化物は、排ガス浄化用触媒として既知の LaFeO_3 などに比して、電氣的不安定さが大きい。

[0025] このような電氣的不安定さから、 LaAlO_3 、 PrAlO_3 又は NdAlO_3 に隣接しているPdOは、単独で存在するPdOに比して電氣的な揺らぎが大きくなっている。この結果、担持されているPdOの表面におけるPdの酸化状態はその大部分が Pd^{2+} となる。表面Pdの酸化状態は、 Pd^{2+} 及び Pd^0 (金属状態)の二種類の存在が知られており、Pd

$^{2+}$ の方が排ガス浄化には高活性である。すなわち、Pdを LaAlO_3 、 PrAlO_3 又は NdAlO_3 に担持した本発明の排ガス浄化触媒は、Pd表面が Pd^{2+} の状態であり、高活性である。また、 1000°C 程度の使用条件にさらされた後でも、低温(400°C 以下)運転時に高活性を維持することができる。

[0026] さらに、 LnAlO_3 、 PrAlO_3 又は NdAlO_3 を製造する際、カルボン酸を含む構成元素の硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて作製したカルボン酸錯体重合物を比較的低温の 800°C で焼成することにより、 LnAlO_3 、 PrAlO_3 又は NdAlO_3 が単相で生成する。これに対し、 LnAlO_3 等を固相反応法などの他の方法で製造した場合には、 1700°C の高温で焼成しても単相の LnAlO_3 等は生成しない(希土類の科学、化学同人、足立吟也編著P.564)。すなわち、カルボン酸を用いることにより、上記低温で単相の LnAlO_3 等を合成することができる。このため、十分な比表面積が得られるとともに、結晶格子表面を活性な状態で用いることができる。本発明の方法により作製した LnAlO_3 等にPdを担持した排ガス浄化触媒においては、十分な比表面積と、 LnAlO_3 等とPdとの強い相互作用とが得られるため、低温における高活性が実現される。

[0027] 以上に示したように、 LnAlO_3 (Ln: 希土類金属)は、結晶系が三方晶等であることによって電子の存在状態が極めて不安定であり、しかも、Al-O間の強力な共有結合により、なんらかの電氣的偏りを有する。このため、これらの酸化物に担持されたPdは、 Pd^{2+} の状態が存在するものが多いと推定される。これを確認するため、本発明の代表例としてのPd/ LaAlO_3 と、従来のPd/ LaFeO_3 及びPd/ Al_2O_3 について、PdO表面のPdの存在状態をXPSによって調査した。一般に、Pdの金属成分(Pd^0)のピーク位置が $335.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ であるのに対して、Pdのイオン成分(Pd^{2+})のピーク位置は $336.6 \pm 0.4 \text{ eV}$ であるとされている。この事実と図3に示す結果を考慮すれば、Pd/ LaAlO_3 では、 Pd^{2+} に相当する位置にピークがあり、Pd/ LaFeO_3 及びPd/ Al_2O_3 では、 Pd^0 に相当する位置にピークがあることが判る。従って、 LaAlO_3 表面上のPdの存在状態は、その大部分が Pd^{2+} であることが確認された。なお、 LaAlO_3 表面上のPdの存在状態が上記のように確認されたことから、他の LnAlO_3 (Ln: 希土類金属)、例えば、 PrAlO_3 及び NdAlO_3 表面上のPdの存在状態も同様であると推定することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

< 発明例1〜3 >

[担持用担体複合酸化物の作製]

所定量の硝酸ランタン六水和物、及び硝酸アルミニウム九水和物をイオン交換水に溶解し、混合水溶液を作製した。次に、所定量のリンゴ酸をイオン交換水に溶解し、リンゴ酸水溶液を作製した。この二つの水溶液を混合して、ホットプレートスターラにのせ、250℃で攪拌子を用いて攪拌しながら加熱し、水分蒸発の後、分解乾固させ、乾固物を乳鉢で粉碎した。これをアルミナ坩堝に移し、マッフル炉にて2.5℃/minで350℃まで昇温し、350℃で3時間熱処理を施した。これにより、リンゴ酸塩、硝酸根を除去した仮焼成体を作製した。仮焼成体を乳鉢で15分間粉碎混合した後、再びアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉にて5℃/minで800℃まで昇温し、800℃で10時間熱処理を施した。これにより、 LaAlO_3 なる組成のペロブスカイト型複合酸化物を作製した。また、同様に、 PrAlO_3 及び NdAlO_3 なる組成のペロブスカイト型複合酸化物を作製した。

[0029] [貴金属の担持]

次に、所定量の硝酸パラジウムニ水和物をイオン交換水に溶解させ、硝酸パラジウム水溶液を作製した。硝酸パラジウム水溶液と所定量の LaAlO_3 、 PrAlO_3 又は NdAlO_3 粉末とをナス型フラスコに入れ、ナス型フラスコをロータリーエバポレータで減圧しながら、60℃の湯浴中で蒸発乾固させた。その後、マッフル炉にて2.5℃/minで250℃まで昇温し、さらに5℃/minで750℃まで昇温して、750℃で3時間保持した。これにより、PdOを上記各ペロブスカイト型複合酸化物に含浸担持したPd/ LaAlO_3 、Pd/ PrAlO_3 及びPd/ NdAlO_3 なる発明例1〜3の触媒粉末を得た。これらの触媒粉末についての比表面積を表1に示す。

[0030] [表1]

		比表面積(m ² /g)
実施例 1	Pd/LaAlO ₃	9
実施例 2	Pd/PrAlO ₃	8
実施例 3	Pd/NdAlO ₃	8
比較例 1	Pd/Al ₂ O ₃	80
比較例 2	Pd/GdAlO ₃	9
比較例 3	Pd/LaNiO ₃	5
比較例 4	Pd/LaMnO ₃	15
比較例 5	Pd/LaCoO ₃	4
比較例 6	Pd/LaFeO ₃	5
比較例 7	Pd/LaAlO ₃	1

[0031] [活性評価]

次に、得られた触媒粉末について、初期及び耐久処理後の活性評価を実施した。評価は、自動車のモデル排ガスを触媒に流通させ、A/F(空燃比)=14.6相当、S V(流量)=50000h⁻¹にて行った。耐久処理は、A/F=14.6相当のモデル排ガスにより900℃の耐久温度で20時間行った。これらの結果を表2、3に示す。すなわち、表2には、触媒の昇温試験における、CO、HC、NOの50%浄化温度を示す。また、表3には、耐久処理後の触媒の昇温試験における、CO、HC、NOの50%浄化温度を示す。

[0032] [表2]

		50%浄化温度(℃)		
		CO	HC	NO
実施例 1	Pd/LaAlO ₃	254	260	197
実施例 2	Pd/PrAlO ₃	251	256	201
実施例 3	Pd/NdAlO ₃	258	264	201
比較例 1	Pd/Al ₂ O ₃	288	295	302
比較例 2	Pd/GdAlO ₃	273	280	213
比較例 3	Pd/LaNiO ₃	299	315	217
比較例 4	Pd/LaMnO ₃	281	299	204
比較例 5	Pd/LaCoO ₃	305	320	233
比較例 6	Pd/LaFeO ₃	300	305	241
比較例 7	Pd/LaAlO ₃	292	301	235

[0033] [表3]

		耐久温度/°C	50%浄化温度(°C)		
			CO	HC	NO
実施例 1	Pd/LaAlO ₃	900	317	324	260
実施例 2	Pd/PrAlO ₃	900	312	323	263
実施例 3	Pd/NdAlO ₃	900	318	332	279
比較例 1	Pd/Al ₂ O ₃	900	326	335	>400
比較例 2	Pd/GdAlO ₃	800	339	355	>400
比較例 3	Pd/LaNiO ₃	800	328	352	354
比較例 4	Pd/LaMnO ₃	800	309	320	321
比較例 5	Pd/LaCoO ₃	900	329	354	278
比較例 6	Pd/LaFeO ₃	900	365	363	>400
比較例 7	Pd/LaAlO ₃	900	332	361	295

[0034] <比較例1>

発明例1と同様の方法でPd/Al₂O₃を製造し、各種活性評価を行った。耐久温度は900°Cとした。その結果を表1〜3に併記する。

[0035] <比較例2>

発明例1と同様の方法でPd/GdAlO₃を製造した。なお、GdAlO₃は斜方晶である。この触媒について、各種活性評価を行った。耐久温度は900°Cとした。その結果を表1〜3に併記する。

[0036] <比較例3>

発明例1と同様の方法でPd/LaNiO₃を製造した。なお、LaNiO₃は三方晶又は菱面体晶である。この触媒について、各種活性評価を行った。耐久温度は800°Cとした。その結果を表1〜3に併記する。

[0037] <比較例4>

発明例1と同様の方法でPd/LaMnO₃を製造した。なお、LaMnO₃は斜方晶である。この触媒について、各種活性評価を行った。耐久温度は800°Cとした。その結果を表1〜3に併記する。

[0038] <比較例5>

発明例1と同様の方法でPd/LaCoO₃を製造した。なお、LaCoO₃は斜方晶である。

。この触媒について、各種活性評価を行った。耐久温度は800℃とした。その結果を表1〜3に併記する。

[0039] <比較例6>

発明例1と同様の方法でPd/LaFeO₃を製造した。なお、LaFeO₃は斜方晶である。この触媒について、各種活性評価を行った。耐久温度は900℃とした。その結果を表1〜3に併記する。

[0040] <比較例7>

所定量の酸化ランタン、酸化アルミニウムをめのう乳鉢で混合し、アルミナ坩堝に入れ、マッフル炉にて1100℃で10時間焼成し、固相反応法によりLaAlO₃を作製した。これを用い、発明例1のと同様の方法で貴金属を担持し、Pd/LaAlO₃を製造した。この触媒について、各種活性評価を行った。耐久温度は900℃とした。その結果を表1〜3に併記する。

[0041] 表2, 3によれば、発明例1〜3の排ガス浄化触媒は、耐久処理前後にかかわらず、優れた50%浄化温度を示す。この理由は、以下のとおりである。すなわち、発明例1〜3の排ガス浄化触媒は、LaAlO₃、PrAlO₃又はNdAlO₃上にPdを担持したものであり、これらの触媒には、高温時のPdOのPdへの分解を抑制する効果があり、高温運転後の低温運転時に高活性を維持することができる。また、発明例1〜3の排ガス浄化触媒は、結晶系が三方晶又は菱面体晶であり、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトがAlであるため、電気的不安定さが大きい。このため、LaAlO₃、PrAlO₃又はNdAlO₃に隣接しているPdOは、単独で存在するPdOに比して電気的な揺らぎが大きくなっている。さらに、発明例1〜3の排ガス浄化触媒では、LaAlO₃、PrAlO₃又はNdAlO₃を作製する際、カルボン酸を含む構成元素の硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて得たカルボン酸錯体重合物を経ることにより、LaAlO₃、PrAlO₃又はNdAlO₃が単相で生成し、さらに表面状態がPdを担持した際、PdOと相互作用し易い形態となる。なお、上記混合水溶液の作製に際して、リンゴ酸を使用したか、クエン酸又はシュウ酸を使用した場合においても同様の結果が得られることが判明した。

[0042] これに対し、各比較例の排ガス浄化触媒が低温運転時に十分な性能を得ることができない理由は、以下のとおりである。比較例1において、Al₂O₃は安定化合物であ

り、担持された貴金属に対して相互作用を及ぼすことがないため、Pdそのものの活性は向上しない。比較例2の排ガス浄化触媒は、結晶系が斜方晶であるため、構成する原子間の電子の存在状態が三方晶又は菱面体晶ほど不安定にならない。比較例3の排ガス浄化触媒は、結晶系が三方晶又は菱面体晶であるが、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトにAlが存在しないため、通常イオン結合性の強いペロブスカイト型複合酸化物の結晶中に、なんらかの電氣的偏りを生じさせ難い。比較例4～6の排ガス浄化触媒は、結晶系が斜方晶であるため、構成する原子間の電子の存在状態が三方晶又は菱面体晶ほど不安定にならない。比較例7の排ガス浄化触媒は、触媒製造時にカルボン酸を用いていないことから、単相の LaAlO_3 を合成することができない。このため、十分な比表面積が得られないとともに、結晶格子表面を活性な状態で用いることができない。

産業上の利用可能性

- [0043] 本発明の排ガス浄化触媒は、近年、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)及び一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させることが要求される、自動車等の内燃機関に適用することができる。

図面の簡単な説明

- [0044] [図1]本発明の排ガス浄化触媒を構成する LaAlO_3 の結晶系を示す斜視図である。
[図2]Pdを担持した LaAlO_3 等の結晶系の違いを裏付けるXRDスペクトルである。
[図3]本発明の代表例としてのPd/ LaAlO_3 と、従来のPd/ LaFeO_3 及びPd/ Al_2O_3 について、PdOの表面のPdの存在状態をXPSによって調査した結果を示す、Pd 3d周辺のスペクトルである。

請求の範囲

- [1] PdがAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒において、
前記Al酸化物が LnAlO_3 (Ln: 希土類金属)であることを特徴とする排ガス浄化触媒。
- [2] 前記Al酸化物の結晶系が三方晶又は菱面体晶であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化触媒。
- [3] 化合物群(OH基又はSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2又は3のジカルボン酸、及び炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を経て製造されたことを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化触媒。
- [4] 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたことを特徴とする請求項3に記載の排ガス浄化触媒。
- [5] LnAlO_3 (Ln: 希土類金属)上にPdが担持された排ガス浄化触媒であって、前記Pdが担持された表面領域では、Pdが Pd^{2+} の状態が存在していることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化触媒。
- [6] PdがAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒を製造するにあたり、
化合物群(OH基又はSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2又は3のジカルボン酸、及び炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を含むことを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。
- [7] 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする請求項6に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。
- [8] 前記焼成工程における焼成温度が、 1000°C 以下であることを特徴とする請求項7に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。
- [9] 請求項1に記載の排ガス浄化触媒を用いた排ガス浄化触媒装置。

補正書の請求の範囲

[2004年10月27日(27.10.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1-5及び9は取り下げられた；新しい請求の範囲10-15が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

[1] (削除)

[2] (削除)

[3] (削除)

[4] (削除)

[5] (削除)

[6] PdがAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒を製造するにあたり、化合物群(OH基又はSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸、炭素数2又は3のジカルボン酸、及び炭素数1~20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を含むことを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

[7] 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする請求項6に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。

[8] 前記焼成工程における焼成温度が、1000℃以下であることを特徴とする請求項7に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。

[9] (削除)

[10] (追加) PdがAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒において、前記Al酸化物がPrAlO₃又はNdAlO₃であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

[11] (追加) PdがLnAlO₃(Ln：希土類金属)に担持されている排ガス浄化触媒において、化合物群(OH基又はSH基を有する炭素数2~20のカルボン酸、炭素数2又は3のジカルボン酸、及び炭素数1~20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を経て製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒。

[12] (追加) 前記Al酸化物の結晶系が三方晶又は菱面体晶であることを特徴とする請求項11に記載の排ガス浄化触媒。

[13] (追加) 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたことを特徴とする請求項12に記載の排ガス浄化触媒。

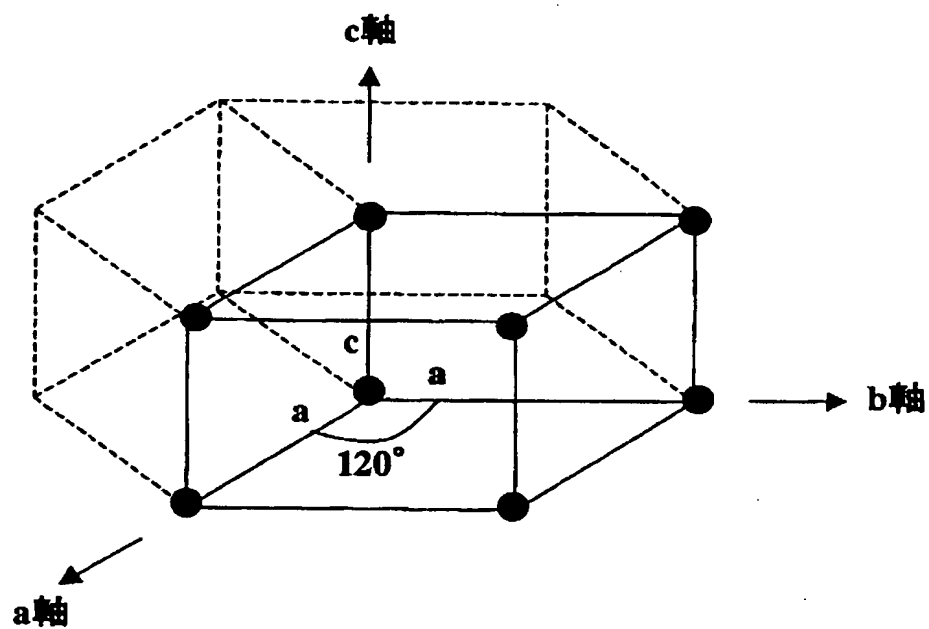
[14] (追加) $LnAlO_3$ (Ln : 希土類金属) 上にPdが担持された排ガス浄化触媒であって、前記Pdが担持された表面領域では、PdがPd²⁺の状態で存在していることを特徴とする請求項12に記載の排ガス浄化触媒。

[15] (追加) 請求項10又は11に記載の排ガス浄化触媒を用いた排ガス浄化触媒装置。

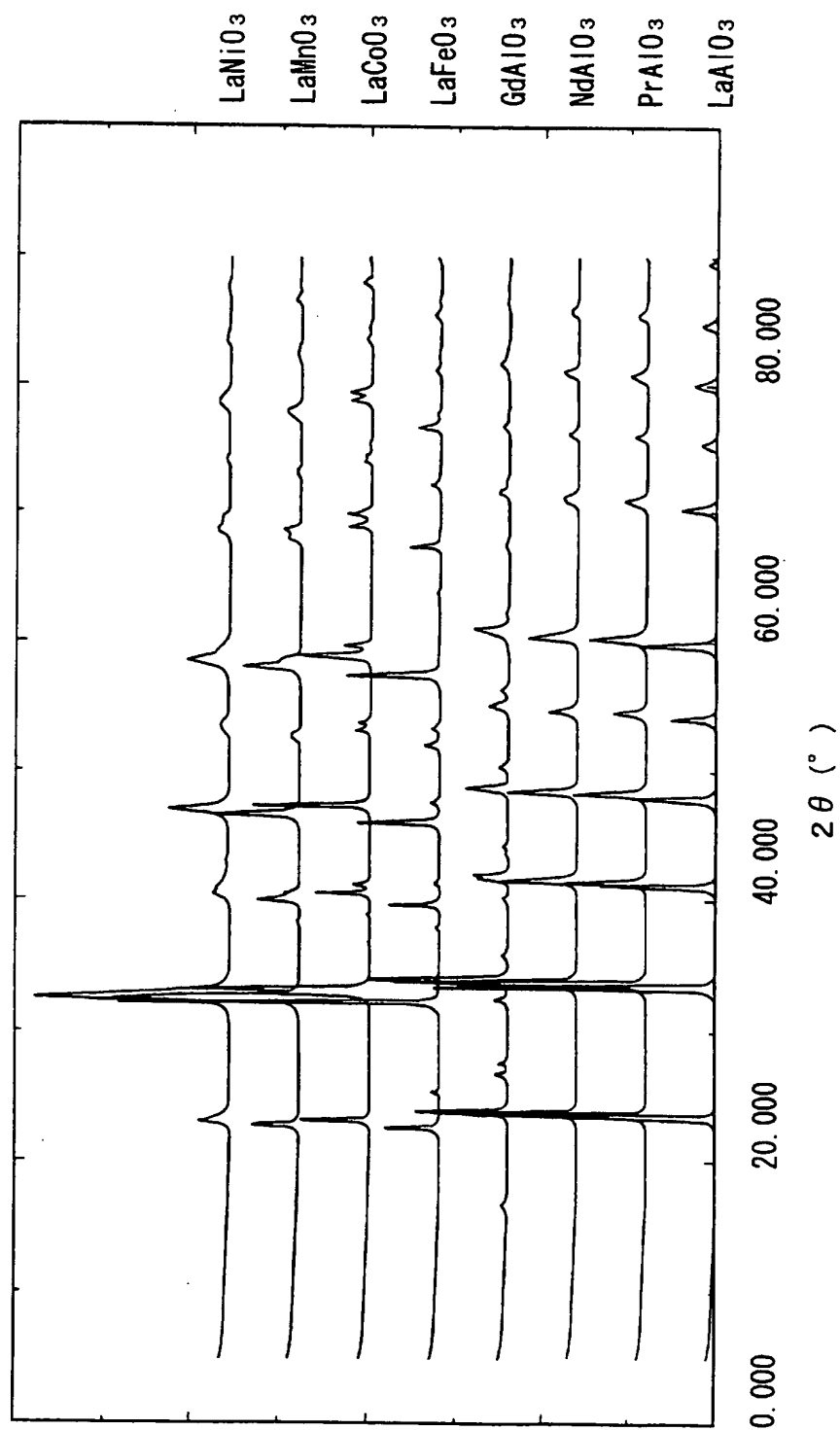
条約 19 条に基づく説明書

請求項 1 中の希土類金属を明細書の実施例（8 頁）に記載の P r と N d とのいずれかに限定し、減縮補正した。これに対して、文献 1 ～ 3 では、担体であるペロブスカイト型酸化物の A サイトには L a のみが適用されており、P r や N d を適用する記載はない。また、請求項 1 と、国際調査報告の見解書中では新規性及び進歩性有りとは認定された請求項 3 とを組み合わせることで、国際調査報告の見解書に示された範囲内においては、新規性及び進歩性を有する請求項とした。

[図1]



[図2]



[図3]

